

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 2 7 日
Date of Application:

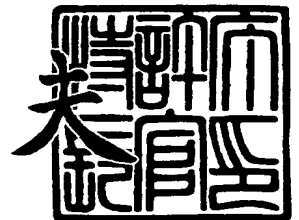
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 8 7 8 4 1
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 8 7 8 4 1]


出 願 人 富 士 写 真 フ ィ ル ム 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 8 月 2 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康





【書類名】 特許願

【整理番号】 P20030327C

【提出日】 平成15年 3月27日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B29D 7/00

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 金村 一秀

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100075281

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 和憲

【電話番号】 03-3917-1917

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011844

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要



【書類名】 明細書

【発明の名称】 溶液製膜方法及びフィルム

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリマーと溶媒とを含むドープをダイから支持体上に流延し、形成された膜を支持体から剥ぎ取り、乾燥させてフィルムを製造する溶液製膜方法において、

前記膜を剥ぎ取る際の剥取速度が 10 m/min 以上で、且つ 2 Hz 以上での剥取位置の変動量が 20 mm 未満であることを特徴とする溶液製膜方法。

【請求項 2】 前記支持体から剥ぎ取った直後の膜を支持する剥取ローラを用いた場合であって、

前記剥離位置と前記剥取ローラの前記膜の接触位置との距離 L を $0.1\text{ mm} \sim 100\text{ mm}$ の範囲としたことを特徴とする請求項 1 記載の溶液製膜方法。

【請求項 3】 前記支持体の温度を $10^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$ の範囲に調整することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の溶液製膜方法。


【請求項 4】 製膜速度を $10\text{ m/min} \sim 150\text{ m/min}$ の範囲で行うことを特徴とする請求項 1 ないし 3 いずれか 1 つ記載の溶液製膜方法。

【請求項 5】 前記膜を前記支持体上で $0.5\text{ min} \sim 10\text{ min}$ の間走行させることを特徴とする請求項 1 ないし 4 いずれか 1 つ記載の溶液製膜方法。

【請求項 6】 前記膜を剥ぎ取る際の膜の温度を $10^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ の範囲とすることを特徴とする請求項 1 ないし 5 いずれか 1 つ記載の溶液製膜方法。

【請求項 7】 前記膜の残留揮発分量を変えたとき、前記膜の剥離荷重が最も大きくなる値を基準値とし、この基準値に対して、
5 重量%以上（前記基準値 - 5）重量%以下、
または、（前記基準値 + 5）重量%以上 50 重量%以下の残留揮発分（乾量基準重量%）を含む膜を剥ぎ取ることを特徴とする請求項 1 ないし 6 いずれか 1 つ記載の溶液製膜方法。

【請求項 8】 前記フィルムの厚さが $60\text{ }\mu\text{m}$ を超えるものを製膜する場合



であって、

前記膜の残留揮発分量を変えたとき、前記膜の剥離荷重が最も大きくなる値を基準値とし、この基準値に対して、

(前記基準値+5)重量%以上50重量%以下の残留揮発分(乾量基準重量%)を含む膜を剥ぎ取ることを特徴とする請求項1ないし6いずれか1つ記載の溶液製膜方法。

【請求項9】 前記フィルムの厚さが60 μ mを超えるものを製膜する場合であって、

前記膜の残留揮発分(乾量基準重量%)を35重量%~45重量%として、剥ぎ取ることを特徴とする請求項1ないし6いずれか1つ記載の溶液製膜方法。

【請求項10】 前記フィルムの厚さが60 μ m以下のものを製膜する場合であって、

前記膜の残留揮発分量を変えたとき、前記膜の剥離荷重が最も大きくなる値を基準値とし、この基準値に対して、

5重量%以上(前記基準値-5)重量%以下の残留揮発分(乾量基準重量%)を含む膜を剥ぎ取ることを特徴とする請求項1ないし6いずれか1つ記載の溶液製膜方法。

【請求項11】 前記ドーブに剥離促進剤を添加することを特徴とする請求項1ないし10いずれか1つ記載の溶液製膜方法。

【請求項12】 前記溶媒にジクロロメタンとアルコールとを含む混合溶媒を用いた場合であって、

前記アルコールの重量比を8重量%より大きくしたものをを用いることを特徴とする請求項1ないし11いずれか1つ記載の溶液製膜方法。

【請求項13】 前記アルコールにメタノール、エタノール、n-ブタノールのうち少なくとも1つを用いることを特徴とする請求項12記載の溶液製膜方法。

【請求項14】 前記ドーブに酸の性質を有する物質を添加することを特徴とする請求項1ないし13いずれか1つ記載の溶液製膜方法。

【請求項15】 前記ポリマーにセルロースアシレートを用いることを特徴

とする請求項 1 ないし 14 いずれか 1 つ記載の溶液製膜方法。

【請求項 16】 請求項 1 ないし 15 いずれか 1 つ記載の溶液製膜方法を用いて得られたことを特徴とするフィルム。

【請求項 17】 請求項 16 のフィルムを用いて構成されたことを特徴とする偏光板保護フィルム。

【請求項 18】 請求項 16 のフィルムを用いて構成されたことを特徴とする偏光板。

【請求項 19】 請求項 16 のフィルムを用いて構成されたことを特徴とする液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、溶液製膜方法、その方法により製膜されたフィルム及びそのフィルムを用いて構成された偏光板保護フィルム、偏光板、液晶表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

溶液製膜方法は、高分子材料（ポリマー）を溶媒に溶解した溶液（以下、ドープと称する）を、ダイより支持体上に流延し膜（以下、流延膜と称する）を形成させた後に、剥離、乾燥してフィルムを得る方法である。この方法で製造されるフィルムは、溶融押出法で得られるフィルムに比べて、光学等方性、厚み均一性に優れ、また、異物も少ない。また、ポリマーにセルロースエステル、特にセルロースアセテートを用いたフィルムは、光学特性に特に優れているため、偏光膜（偏光板）保護フィルム、位相差フィルム、透明電導性フィルムなどのオプト・エレクトロニクス用途に利用されている。

【0003】

セルロースアセテートフィルムを製膜する際に、膜厚を均一なものにする必要がある。そこで剥離張力を 30～240 N/幅と剥ぎ取りの条件を規定することにより、膜厚が均一なものを得られることが知られている（例えば、特許文献 1 参照。）。

【0004】

【特許文献1】

特開 2002-28943 号公報 (第 2-3 頁)

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、近年、オプト・エレクトロニクス用のフィルムに厳密な光学等方性、膜厚の均一性などが強く求められ、前述した剥離張力の規定のみでは、好適なフィルムを得ることができない場合が生じてきた。特に、ドーブから形成された膜を支持体から剥ぎ取る際に発生する、微小剥取厚みムラ（以下、剥ぎダンと称する）は、シャープな厚みムラであり、ドーブを流延する際に発生した厚みムラなどと比べて、弱いレベルのものでも非常に目立つため、その解決が強く求められている。

【0006】

本発明は、剥ぎダンの発生を抑制し、平面性厚み均一性に優れたフィルムを製膜する溶液製膜方法と製膜されたフィルムとそのフィルムを用いて構成された偏光板保護フィルム、偏光板、液晶表示装置などを提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記課題に関し鋭意検討した結果、剥ぎダンの発生を抑制するためには、剥ぎ取り張力の規定のみでは、剥ぎダン进行消することはできないが分かった。剥ぎダンは、剥離荷重の重い流延膜を支持体から剥ぎ取る際に、剥取位置の上下変動により発生することを見出し、剥取位置の変動を制御することにより、剥ぎダンの発生を抑制し、前記課題を解決するに至った。

【0008】

本発明者らの研究により、図 3 に示すように剥離荷重は、流延膜中の溶媒の残留揮発分量に関係していることが分かった。図 3 中に示したグラフは、以下に説明する実験結果を示したものである。セルローストリアセテート（以下、TAC と称する）19 重量部をジクロロメタン-メタノール混合溶媒（ジクロロメタン：メタノール=92：8）81 重量部に溶解させて得られたドーブを流延ダイカ

ら作製された支持体上に一定量滴下させた。その後に溶媒の一部を公知の方法により目的とする残留揮発分量となるように揮発させ、その半乾燥状態のドーブの剥離荷重を公知の方法（例えば、ロードセルでの測定、バネばかりによる測定など）により測定した実験である。横軸には、それらのドーブを完全に乾燥させた乾燥状態の重さを100重量%（乾量基準）とした場合の半乾燥状態ドーブに残留している溶媒重量比（以下の説明では残留揮発分と称し、乾量基準に対する重量比を意味する。また、乾量基準とは、一定量のドーブを乾燥させて得られたフィルムの重量を100重量%としたものとの相対比を意味している。）を示し、縦軸には、それら各半乾燥ドーブの剥離荷重を相対値で示している。なお、剥離荷重は（g/cm）の単位を有するものであるが、図3では説明のため相対値を示している。図3で最も剥離荷重が大きいのは、残留揮発分が25重量%の半乾燥ドーブであることが分かる。

【0009】

また、本発明者らは、公知のフィルム製膜設備を用いて流延ベルトから流延膜を剥ぎ取る際の流延膜中の残留揮発分を25重量%とし、乾燥後のフィルムの膜厚が40 μ mとなるように、流延及び乾燥条件を設定して実験を行った。実験中に剥取位置をビデオカメラを用いて観察したところ、流延ベルト上での流延膜の剥取位置が常に変動していることを確認した。また、1バッチの製膜実験を終了した後に、製膜されたフィルムの剥ぎダンを目視により確認したところ、剥ぎダンによる膜厚の変動が見られ、そのフィルムは製品として用いることが出来なかった。このように剥ぎダンの発生は、流延膜を支持体から剥ぎ取る際に流延膜と支持体との剥離荷重の大きさが原因であることを見出した。そこで、剥ぎダンの発生を回避するためには、剥ぎ取り前の流延膜の残留揮発分を好ましい量にするため、乾燥条件の最適化が必要となることが分かった。

【0010】

さらに、本発明者らは研究を重ねた結果、剥ぎダンが顕著に発生する残留揮発分量の範囲が存在することも見出した。前述した実験条件では、図3に斜線を付した残留揮発分が20重量%～30重量%の範囲の半乾燥流延膜から製膜されたフィルムには、剥ぎダンの発生が顕著に見られた。そこで、本発明者らは、支持

体からの流延膜の剥ぎ取り位置の変動量を規定するために、特に、半乾燥流延膜の残留揮発分量の調整が重要であることを見出した。

【0011】

さらに剥離荷重を下げる手段として、剥離促進剤を予めドープ中に添加する方法も有効であることを見出した。この場合には、残留揮発分が剥ぎダンを発生する領域内であっても、剥離荷重を小さくすることが可能となり、製膜可能な流延膜の残留揮発分の範囲をより広げることが可能となることを見出した。

【0012】

本発明の溶液製膜方法は、ポリマーと溶媒とを含むドープをダイから支持体上に流延し、形成された膜を支持体から剥ぎ取り、乾燥させてフィルムを製造する溶液製膜方法において、前記膜を剥ぎ取る際の剥取速度が 10 m/min 以上で、且つ 2 Hz 以上での剥取位置の変動量が 20 mm 未満である。前記支持体から剥ぎ取った直後の膜を支持する剥取ローラを用いた場合であって、前記剥離位置と前記剥取ローラの前記膜の接触位置との距離 L を $0.1\text{ mm} \sim 100\text{ mm}$ の範囲とすることが好ましい。前記支持体の温度を $10^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$ の範囲に調整することが好ましい。

【0013】

製膜速度を $10\text{ m/min} \sim 150\text{ m/min}$ の範囲で行うことが好ましい。前記膜を前記支持体上で $0.5\text{ min} \sim 10\text{ min}$ の間走行させることが好ましい。前記膜を剥ぎ取る際の膜の温度を $10^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ の範囲とすることが好ましい。なお、本発明において、前記支持体上の膜を乾燥させるため、 $60^\circ\text{C} \sim 140^\circ\text{C}$ の風を供給することが好ましい。

【0014】

前記膜の残留揮発分量を変えたとき、前記膜の剥離荷重が最も大きくなる値を基準値とし、この基準値に対して、 $5\text{ 重量}\%$ 以上（前記基準値 -5 ） $\text{重量}\%$ 以下、または、（前記基準値 $+5$ ） $\text{重量}\%$ 以上 $50\text{ 重量}\%$ 以下の残留揮発分（乾量基準重量 $\%$ ）を含む膜を剥ぎ取ることが好ましい。前記フィルムの厚さが $60\text{ }\mu\text{m}$ を超えるものを製膜する場合であって、前記膜の残留揮発分量を変えたとき、前記膜の剥離荷重が最も大きくなる値を基準値とし、この基準値に対して、（前記

基準値+5)重量%以上50重量%以下の残留揮発分(乾量基準重量%)を含む膜を剥ぎ取ることが好ましい。前記フィルムの厚さが60 μ mを超えるものを製膜する場合であって、前記膜の残留揮発分(乾量基準重量%)を35重量%~45重量%として、剥ぎ取ることが好ましい。前記フィルムの厚さが60 μ m以下のものを製膜する場合であって、前記膜の残留揮発分量を変えたとき、前記膜の剥離荷重が最も大きくなる値を基準値とし、この基準値に対して、5重量%以上(前記基準値-5)重量%以下の残留揮発分(乾量基準重量%)を含む膜を剥ぎ取ることが好ましい。

【0015】

前記ドーブに剥離促進剤を添加することが好ましい。前記溶媒にジクロロメタンとアルコールとを含む混合溶媒を用いた場合であって、前記アルコールの重量比を8重量%より大きくしたものをを用いることが好ましい。前記アルコールにメタノール、エタノール、*n*-ブタノールのうち少なくとも1つを用いることがより好ましい。前記ドーブに酸の性質を有する物質を添加することが好ましい。

【0016】

前記ポリマーにセルロースアシレートを用いることが好ましく、より好ましくはセルロースアセテートであり、最も好ましくはセルローストリアセテートを用いることである。

【0017】

本発明には、前記溶液製膜方法を用いて製膜されたフィルムも含まれる。また、前記フィルムを用いて構成された偏光板保護フィルム、偏光板、液晶表示装置も本発明には含まれる。

【0018】

【発明の実施の形態】

[溶媒]

本発明の溶液製膜方法に用いられるドーブを調製するための溶媒は、公知のいずれの溶媒をも用いることができる。特に、メチレンクロライド(ジクロロメタン)などのハロゲン化炭化水素類、酢酸メチルなどのエステル類、エーテル類、アルコール類(例えば、メタノール、エタノール、*n*-ブタノールなど)、ケト

ン類（例えば、アセトンなど）などが好ましく用いられるが、これらに限定されるものではない。また、これらの溶媒を複数混合させた溶媒からドープを調製し、そのドープからフィルムを製膜することもできる。

【0019】

また、本発明において、後述するポリマーにTACを用いるときには、混合溶媒を用いると溶解性が良好なため、ドープの調製が容易となり好ましい。混合溶媒は、ジクロロメタンを主溶媒とすることが好ましい。そして、副溶媒としては、前述したアルコール類を用いることが好ましい。さらに、その中でメタノールを用いることがより好ましい。また、それらの混合比は、メタノールの重量組成比を5重量%より多く、30重量%以下であることが好ましい。特に好ましくは、ジクロロメタン：メタノール＝92重量%：8重量%とすることである。なお、混合溶媒の主溶媒として酢酸メチルを用いることも可能である。

【0020】

[ポリマー]

本発明に用いられるポリマーは特に限定されるものではない。例えば、セルロースアシレートなどのセルロースエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレートなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。なお、本発明においてポリマーとしてセルロースアシレートを用いることが好ましく、特に酢化度59.0%～62.5%のセルローストリアセテート（TAC）を用いることが好ましい。なお、TACには、その原料が綿花リンタのものと、木材パルプのものがあるが、それらを単独で用いたTACであっても良いし、それらを混合したTACを用いても良い。

【0021】

[添加剤]

ドープには、公知の添加剤のいずれをも添加させることが可能である。添加剤としては、可塑剤（例えば、トリフェニルホスフェート（以下、TPPと称する））、ビフェニルジフェニルホスフェート（以下、BDPと称するなど）、紫外線吸収剤、二酸化ケイ素などのマット剤、増粘剤、オイルゲル化剤などが挙げられ

るがこれらに限定されるものではない。また、剥離促進剤を添加することもできる。剥離促進剤（剥離剤）は次に詳細に説明する。これらの添加剤は、ドープを調製する際にポリマーと共に混合することも可能である。また、ドープを調製した後、移送する際に静止型混合器などを用いてインライン混合することも可能である。なお、本発明において特に明記した箇所を除いて前記ポリマーと前記添加剤とを併せて固形分と称する。

【0022】

（剥離促進剤）

本発明では、流延膜の剥離荷重（剥取荷重）を小さくするために、剥離促進剤を予めドープに添加しておくことが好ましい。剥離促進剤には、グルコール酸、グルコース酸（誘導体）、グリコール酸、乳酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸並びにそれらの塩及びそれらのエステル誘導体（例えば、クエン酸エステルの混合物であるクエン酸ハーフエステルなど）が挙げられるがこれらに限定されるものではない。また、添加量は、剥離促進剤を除いた固形分の重量に対して 5 ppm ～ 6000 ppm の範囲が好ましい。また、剥離促進剤は、数千 ppm のオーダーであれば製膜されたフィルムの光学特性に影響を及ぼすことはないが、コストの点から 25 ppm ～ 1000 ppm の範囲であることがより好ましいが、これら範囲に限定されるものでない。また、剥離促進剤である酸をドープ中に添加することで剥離促進効果が高まり、プレートアウト（支持体上へのポリマー（TAC）成分の剥げ残り）抑制効果も高くなり、フィルム製膜により適する。

【0023】

（酸）

本発明のポリマーに TAC を用いた場合には、TAC 中の置換されていない水酸基（-OH）の末端水素と支持体表面とに相互作用が生じて、剥離性を悪化させることがある。これは、TAC の原料であるセルロースが天然のものを使用しているため、必ずしも公知の化学式で示されるポリマー形態で無い場合があるからである。そこで、ドープ中に酸の性質を有する物質を添加することで、水酸基末端の水素を置換して支持体表面との相互作用を減少させて流延膜の剥取性を向上させることが可能となる。本発明に用いられる酸または酸の性質を有するもの

としては、クエン酸、シュウ酸、グリコール酸などが挙げられ、特にクエン酸を用いることが好ましいが、これらに限定されるものではない。また、その添加量はポリマー（TAC）を100重量部としたときに5 ppm～10000 ppm（0.000005重量部～0.01重量部）の範囲であることが好ましいが、その範囲に限定されるものではない。

【0024】

[ドープの調製]

前述した固形分（ポリマー及び添加剤）を前述した溶媒（混合溶媒であっても良い）に仕込んだ後に、公知のいずれかの溶解方法により溶解させドープを調製する。このドープは濾過により異物を除去することが一般的である。濾過には濾紙、濾布、不織布、金属メッシュ、焼結金属、多孔板などの公知の各種濾材を用いることができ、製品フィルム中の異物による欠陥を軽減できる。

【0025】

また、一度調製したドープを加熱して、さらに溶解度の向上を図ることもできる。加熱には静置したタンク内で攪拌しながら加熱する方法、多管式、静止型混合器付きジャケット配管等の各種熱交換器を用いてドープを移送しながら加熱する方法などもある。また、加熱工程の後に冷却工程を実施することもできる。また、装置の内部を加圧することにより、ドープの沸点以上の温度に加熱することも可能である。これらの処理を行うことにより、微小の未溶解物を完全に溶解することができ、濾過の負荷軽減、フィルム中の異物による欠陥を減少することができる。

【0026】

本発明において、ドープの固形分の重量百分率（固形分濃度）は、10重量%～30重量%の範囲であることが好ましく、より好ましくは19重量%～20重量%の範囲であるがこれら範囲に限定されるものではない。しかしながら、10重量%未満であると、固形分濃度が低すぎるため、ドープから形成される流延膜中の残留溶媒分が好ましい範囲になるために時間がかかる場合があり、コストの点から問題が生じることがある。また、30重量%を超えるとドープの粘度が高くなりすぎてビードのレベリング効果（平滑化）が発現しにくくなり、膜厚が均

一なフィルムの形成が困難な場合もある。

【0027】

[溶液製膜方法]

図1は、本発明に係る溶液製膜方法を実施するために用いられるフィルム製膜設備10の概略図を示している。ミキシングタンク11内には、前述した方法で調製されたドープ12が仕込まれて、攪拌翼13で攪拌されて均一になっている。ドープ12は、ポンプ14により濾過装置15に送られて不純物が除去される。

【0028】

流延ダイ16は、流延ベルト20上に配置されている。前述したドープ12が一定の流量で流延ダイ16から流延ベルト20上に流延される。流延ベルト20は回転ローラ21、22が図示しない回転駆動装置により回転することに伴い無端走行する。ドープ12は、流延ベルト20上で流延膜23となる。流延膜23が自己支持性を有するようになり、後述する残留溶媒量になった後に、剥取ローラ24により剥ぎ取って軟膜25を得る。なお、本発明において流延膜23と軟膜25とは、区別されるものではなく、膜が流延ベルト20上に有るときは流延膜23と称し、流延ベルト20から剥ぎ取られた膜を軟膜25と称する。

【0029】

剥ぎ取られる際の流延膜23中の溶媒残留量を後述する好ましい値とするために、流延ベルト20の温度、製膜速度、流延膜23が流延ベルト20と共に走行する時間（走行時間）、乾燥風温度などを調整することが好ましい。図示しない乾燥風供給装置から送風される乾燥風の温度は、60℃～140℃の範囲とすることが好ましい。60℃未満であると流延膜23を乾燥させるために時間が掛かりコストの点から不利になる場合がある。また、140℃を超えると流延膜23から急激に溶媒が揮発して流延膜23の変性や変形が生じるおそれがある。なお、流延ベルト20の温度調整は、図1に示したように回転ローラ21、22の温度を温度調整機26を用いて、10℃～40℃の範囲に調整することが好ましい。

【0030】

流延ダイ 16, 流延ベルト 20, 回転ローラ 21, 22 などは流延室 27 に設置されていることが好ましい。流延室 27 で流延膜 23 から発生した揮発溶媒を、溶媒回収装置 28 により回収することで、溶媒をリサイクルすることができ、コストの点から有利である。また、溶媒を回収することで、大気中に放出されることが抑制され、環境保護の点からも好ましい。なお、本発明において流延室 27 内での流延膜 23 の乾燥条件は、前述した回転ローラ 21, 22 の温度制御以外にも、乾燥風供給装置 29 を用いて、60℃～140℃の範囲で適切な温度を選択し、その温度に制御された乾燥風を供給する方法など公知のいずれの方法を用いることも可能である。

【0031】

製膜速度は、10m/min～150m/min の範囲とすることが好ましい。10m/min 未満であるとコストの点から不利な場合がある。また、150m/min を超えると流延が不安定になる場合が生ずる。さらに、流延膜 23 が流延ベルト 20 上を走行する時間は、0.5min～10min の範囲であることが好ましい。0.5min 未満であると、流延膜 23 の乾燥が好ましい程度まで進行しないおそれがある。また、10min を超えると流延膜 23 の変性や変形が生じる場合がある。なお、流延膜 23 が剥取部 A で流延ベルト 20 から剥ぎ取られる際の温度は、10℃～50℃の範囲であることが好ましく、より好ましくは 20℃～50℃の範囲とすることである。10℃未満であると、流延膜 23 の軟性が低く（すなわち硬くなる）なり剥取不良を起こすおそれが生じる。また、50℃より高温であると剥取中に流延膜 23 から急激な溶媒の揮発が生じて、やはり剥取不良を起こすおそれが生じる。以上のように流延ベルト温度、製膜速度、走行時間を規定したり、さらに剥取部 A における流延膜 23 の温度も規定することによって剥ぎダンの発生を抑制できる。なお、本発明において、流延ベルト温度、製膜速度、走行時間、剥取時の流延膜温度の各数値範囲は、前述したものに限定されるものではない。

【0032】

図 2 には、剥取部 A の拡大正面図を示した。流延ベルト 20 は、回転ローラ 2 に巻き掛かりながら走行している。その流延ベルト 20 上に流延膜 23 が形成

され、剥取基準線 L1 で軟膜 25 として剥ぎ取られる。剥取基準線 L1 は、図 2 ではフィルムの走行方向に対して直交方向から示している所以で点で記されているが、流延幅方向に沿った線である。また、剥取基準線 L1 の位置は、流延膜 23 の流延ベルト 20 側の面が流延ベルト 20 から剥ぎ取られる位置を基準とする。なお、これらの定義は、後に説明する剥取上限線 L2 及び剥取下限線 L3、接触位置 24a も同じである。

【0033】

剥取基準線 L1 の位置は、回転ローラ 22 のサイズ、流延ベルト 20 の表面素材及び厚み、剥取ローラ 24 のサイズ、回転ローラ 22 と剥取ローラ 24 との配置位置などにより適宜規定される。また、剥取ローラ 24 に軟膜 25 が接触する位置を接触位置 24a とする。剥取基準線 L1 と接触位置 24a との最短距離を渡り距離 L とする。本発明において渡り距離 L は、 $0.1 \leq L \text{ (mm)} \leq 100$ が好ましく、最も好ましくは $1 \leq L \text{ (mm)} \leq 30$ の範囲であることが好ましいが、その範囲に限定されるものではない。また、流延ベルト 20 の素材は、SUS316、SUS304 などから作製されていることが好ましいが、それらに限定されるものではない。

【0034】

本発明においては、剥取基準線 L1 の位置の変動を抑制することで剥ぎダンの発生を抑制する。すなわち、剥取基準線 L1 で流延膜 23 を剥ぎ取った軟膜 25 は、剥取位置が一定であるため、厚みムラ（剥ぎダン）の発生を抑制できる。その軟膜 25 をテンタ乾燥機 40 に送り込むと、剥ぎダンの発生を抑制してフィルム 44 の膜厚を均一にできるため最も好ましい形態である。なお、流延膜 23 を剥ぎ取る際に軟膜 25 を支持する剥取ローラ 24 を用いると、軟膜 25 の搬送が安定するためにより好ましい。

【0035】

また、常に完全に均一な膜厚のフィルムを製造することは、コスト高になる。そこで、本発明者らの鋭意研究結果より、流延膜（図 2 では軟膜 25 となっている場合も含む意味で用いる）23 を剥取速度を 10 m/min 以上で、且つ 2 Hz 以上での剥取位置の変動量 W が 20 mm 以内であれば、その流延膜（軟膜）か

ら形成されたフィルムを各種の製品として用いることができることが分かる。なお、より好ましくは剥取速度を 20 m/min 以上とすることである。図 2 中では、剥取位置の変動量 W は、剥取上限線 L_2 と剥取下限線 L_3 との円弧の長さで示される。この場合に、剥取上限線 L_2 で剥ぎ取られた軟膜 25a, 剥取下限線 L_3 で剥ぎ取られた軟膜 25b は、図示したように歪みが生じるが、流延膜（軟膜）の可撓性により、歪みは自己修復される。なお、図 2 では、軟膜 25a, 25b の形態は、説明のため極めて誇張して示してある。

【0036】

前述したように流延膜 23 は、流延ベルト 20 に伴って走行されながら乾燥する。そして、剥ぎ取りを行うまでに残留揮発分の量を調整することで、剥取時の剥離荷重を小さくすることにより本発明の効果が得られる。図 3 に示したように流延膜 23 中の剥離荷重が最大のときの残留揮発分量を基準値 S_s と称する。基準値 S_s は、図 3 では、乾量基準に対して 25 重量% のものを示したが、基準値 S_s は、ポリマーの種類、添加剤の種類、添加量により異なる値である。また、ポリマーに TAC を用いた場合には、その酢化度によっても異なる値である。しかしながら、本発明において基準値 S_s は、 $15\text{ 重量}\% \leq S_s\text{ (重量}\%) \leq 35\text{ 重量}\%$ の範囲であることが好ましいが、その範囲に限定されるものではない。

【0037】

前記基準値 S_s の流延膜を剥ぎ取ると、剥離荷重が大きいため剥ぎダンが発生しやすい。また、図 3 から残留揮発分量が基準値 S_s より若干異なる場合でも剥離荷重が大きいたことが分かる。そこで、本発明者らがさらに検討した結果、残留揮発分が、 $(\text{基準値} - 5)\text{ 重量}\%$ より大きく $(\text{基準値} + 5)\text{ 重量}\%$ より小さい範囲（図 3 中で斜線で示した非剥取領域 S_b ）の流延膜を剥ぎ取ると、剥ぎダンが発生しやすいことが分かった。そこで、本発明において、残留揮発分量は、5 重量% 以上 $(\text{基準値} - 5)\text{ 重量}\%$ 以下（図 3 中の剥取領域 S_1 ）、または $(\text{基準値} + 5)\text{ 重量}\%$ 以上 50 重量% 以下（図 3 中の剥取領域 S_2 ）の範囲とすることが好ましい。5 重量% より小さいと流延膜の乾燥が進行しすぎており、可撓性が失われ剥取不良が生じやすくなる。また、50 重量% を超えると溶媒を含みすぎており、流延膜 23 が自己支持性を有しないことが多く、支持体（流延ベルト）2

0 から膜として剥ぎ取ることができない場合が生じる。しかしながら、本発明において剥取領域 S 1、S 2 は前述した範囲に限定されるものではない。

【0038】

さらに、本発明の他の形態について説明する。本発明では残留揮発分が剥取領域 S 1、S 2 の範囲である流延膜 2 3 を剥ぎ取るが、フィルムの厚みに応じて流延膜 2 3 の残留揮発分を剥取領域 S 1 または剥取領域 S 2 のいずれかの領域とすることが製膜速度やコストの点から有利である。フィルム 4 4 の厚みが厚い場合を厚手のフィルムと称する。なお、厚手のフィルムの厚みは、特に限定されないが $60\mu\text{m}$ より厚いものであることが好ましい。厚手のフィルム 4 4 を製膜するために、流延膜 2 3 の膜厚も厚くなり、溶媒が揮発するために時間がかかる。そこで、厚手のフィルム 4 4 を製膜する際には、流延膜 2 3 の残留揮発分量が剥取領域 S 2 の範囲のときに剥ぎ取ると製膜時間を短縮できる。剥取領域 S 2 は、剥取領域 S 1 よりも溶媒量が多いが、厚手の流延膜 2 3 は、自己支持性を有しやすいので剥取不良などを起こすおそれがない。また、溶媒量が多くても良いため、乾燥条件、特に比較的低い温度でも流延膜 2 3 を乾燥でき、ポリマーなどの変性を抑制できる。この場合の剥取領域 S 2 の範囲はポリマー、添加剤、溶媒の組み合わせにより変わるが、調製されたドープの（基準値 + 5）重量%以上 50 重量%以下であることが好ましい。具体的には、35 重量%以上 45 重量%以下であることが好ましいが、この範囲に限定されるものではない。

【0039】

膜厚が $60\mu\text{m}$ 以下のフィルムを薄手のフィルムと称する。薄手のフィルムは、流延膜の厚みも薄くなるため流延膜中に多量の溶媒が含まれていると自己支持性を有しない場合がある。そこで、本発明では、薄手のフィルムを剥ぎ取る際の流延膜 2 3 の残留溶媒量を剥取領域 S 1 の範囲として剥ぎ取ることが好ましい。剥取領域 S 1 は、残留揮発分が少なく乾燥を進行させる必要が生じるが、流延膜の厚みが薄いため乾燥条件を緩やかにしても、乾燥が進行しやすい。この場合の剥取領域 S 1 の範囲もポリマーなどの組み合わせにより変わるが、調製されたドープの 5 重量%以上（基準値 - 5）重量%以下であることが好ましいが、この範囲に限定されるものではない。

【0040】

前述したように流延ベルト20から剥ぎ取られた流延膜23は、軟膜25として、テンタ乾燥機40に送り込まれ、その縁がテンタクリップにより挟持され搬送されながら乾燥する。なお、この際に延伸されることが軟膜の歪を修正できるために好ましい。テンタ乾燥機40で80℃～140℃の範囲で、0.1min～3min乾燥させることが好ましいが、これら範囲に限定されるものではない。軟膜25はテンタ乾燥機40から乾燥室41に送られる。乾燥室41では、軟膜25は多数のローラ42に巻き掛かりながら搬送され乾燥される。乾燥室41の温度を80℃～145℃の範囲に調整し、5min～80minの間乾燥させることが好ましいが、これら範囲に限定されるものではない。さらに、冷却室43に軟膜（この軟膜は、乾燥しているのでフィルムとみなすことができる）25を送り室温程度まで冷却することが好ましいが、冷却工程は省略することも可能である。その後、フィルム44を巻取機45により巻き取る。

【0041】

なお、図1及び図2では、単層からなるフィルムを製膜する方法を示して、その製造方法を説明した。しかしながら、本発明の実施形態は図示したもの限定されるものではない。例えば、流延ダイにマルチマニホールド型ダイを用いたり、流延ダイの上流側にフィードブロックを設けたりして多層同時流延を行う形態にも適用可能である。また、流延ダイを流延ベルト上に複数個並べた多層逐次流延法にも適用可能である。さらに、多層同時流延法と多層逐次流延法とを組み合わせた多層流延にも適用可能である。また、支持体には流延ベルトを用いて説明したが、流延ベルトに代えて流延ドラム（回転ドラム）を用いることも可能である。それらの場合に、剥取線L1、L2、L3及び接触位置24aは、支持体及び剥取ローラに直接接している層（流延膜）が、支持体から剥ぎ取られる線または、接触する線として定義する。

【0042】

[偏光板など]

本発明の溶液製膜方法により製膜されたフィルム44は、偏光板保護フィルム（偏光板保護膜）などの光学用フィルムとして用いることができる。この偏光板

保護フィルムをポリビニルアルコールなどから形成された偏光膜の両面に貼付することで偏光板を作製できる。さらに、上記フィルムは、光学補償層を有する光学補償フィルム、防眩層をフィルム上に形成した反射防止膜などの光機能性膜として用いることもできる。これら偏光板などの製品から、液晶表示装置の意一部である液晶表示装置を構成することも可能である。

【0043】

【実施例】

以下、実施例などを挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの態様に限定されるものではない。各実験で共通する製膜条件について説明した後に、変動量を変更した実験1を実施例1ないし実施例3と比較例1として説明し、実験条件及び結果を表1にまとめて示す。次に、残留揮発分量を変更した実験2を実施例4ないし実施例6と比較例2として説明し、実験条件及び結果を表2にまとめて示す。そして、剥離促進剤をドープ中に添加した実験3を実施例7ないし実施例10と比較例3として説明し、実験条件及び結果を表3に示す。なお、各実施例及び比較例の説明の際に、特に記載していない場合には、実施例1と同じ条件である。

【0044】

[フィルム製膜条件]

ドープの溶媒には、ジクロロメタン（92重量部）、メタノール（8重量部）からなる混合溶媒を用いた。固形分として、ポリマーには、リントー綿を原料としたセルローストリアセテート（100重量部）を用い、添加剤としては可塑剤であるTPP（7重量部）とBDP（5重量部）とを用いた。ドープ調製は、ジクロロメタンを主溶媒としたときの公知の方法により行い、固形分濃度を19.0重量%に調製した。このドープ12を静置脱泡した。

【0045】

図1に示したフィルム製膜設備10を用いてフィルムの製膜を行った。前述したドープ12をポンプ14により濾過装置15に送液し、不純物を除去した。また、流延ダイ16、流延ベルト20は、SUS316から作製されたものを用いた。乾燥風の温度を60℃～140℃の範囲で適切な温度に調整し、製膜速度を

40 m/minとして、流延ベルト20上に25℃のドープ12を乾膜時のフィルム44の膜厚が40 μmとなるように流延した。

【0046】

ドープ12から形成された流延膜23を2分走行させた後に、剥取ローラ24で支持しながら軟膜25として剥ぎ取った。その軟膜25をテナ乾燥機40で120℃で1分間乾燥させ、さらに120℃に保持されている乾燥室41に送り20分間乾燥させてフィルム44とした後に、25℃の冷却室43で冷却してフィルム44を巻取機45で巻き取った。

【0047】

[剥ぎダンの発生の有無の評価方法]

剥ぎダンの判定は、製膜されたフィルムに光を透過させて、シーシーエス社製CCD(NC300AIR)を用いてキャプチャーして、見えた剥ぎダンの強度を判定して、次のように4段階で判定した。

全く見えない・・・◎、

非常にうっすらと見える・・・○、

うっすらと見える・・・△、

非常にハッキリ見える・・・×、

として◎及び○を合格とした。

【0048】

<実験1>

[実施例1]

製膜中に剥取部Aを流延室27に設けられた横の小窓から高速ビデオカメラ(Photon社製FastCAM-NET500)を用いて観測し2Hz以上での剥取位置の変動量Wを測定した。実施例1では、変動量Wが4mmと小さく、得られたフィルム44を前述した剥取ダン評価方法により評価したところ、剥取ダンが全く見えない(◎)ものが得られた。

【0049】

[実施例2及び3並びに比較例1]

剥取ローラ24の位置を適宜変更した以外は実施例1と同様の条件で3回実験

を行った。変動量Wが8 mm（実施例2）及び14 mm（実施例3）の場合には、剥ぎダンが非常にうっすら見える（○）程度の良好なフィルムを得ることができた。しかしながら、変動量Wが22 mm（比較例1）のときには、剥ぎダンが非常にハッキリ見える（×）ものであり、製品として用いることはできなかった。

【0050】

【表1】

	変動量W (mm)	剥ぎダン
実施例1	4	◎
実施例2	8	○
実施例3	14	○
比較例1	22	×

【0051】

表1より、変動量Wが5 mm未満であると、剥ぎダンの発生を最も抑制でき（◎）、20 mm未満であれば製品として用いることが可能なレベルまで抑制できる（○）ことが分かった。

【0052】

<実験2>

実験2では、流延膜を剥ぎ取る際の残留揮発分量を制御した実験を実施例4及び実施例6並びに比較例2として行った。残留揮発分量の制御は、流延ベルト20の温度と、流延膜23の走行時間とを換えて行った。また、残留揮発分量は、直接測定することが困難であるため、流延室27中の雰囲気ガスを溶媒回収装置28で回収し、その回収量とドープを調製した際の溶媒量とから計算で見積もった。

【0053】

[実施例4]

実施例4では、乾燥風の温度を115℃となるように調整した。また、走行時間が2 minとなる流延ベルトを用いた以外は、実施例1と同じ条件で実験を行

った。フィルムの乾量基準を100重量%としたときの残留揮発分量は15.2重量%であり、剥ぎダンが全く見えない(◎)フィルムを製膜することができた。

【0054】

[実施例5及び実施例6]

実施例5では、乾燥風の温度を110℃とし、走行時間を1.5minにした以外は実施例4と同じ実験条件でフィルムを製膜した。また、実施例6では、それぞれ90℃、1.5minとした。それぞれの残留揮発分は、17.9重量%、19.5重量%であった。また、いずれの実験でも剥ぎダンが非常にうっすら見える(○)フィルムを得ることができた。

【0055】

[比較例2]

乾燥風の温度を90℃とし、走行時間を1.2minにした以外は実施例4と同じ実験条件でフィルムを製膜した。残留揮発分は、24.5重量%であり、剥ぎダンが非常にハッキリ見える(×)フィルムが製膜された。

【0056】

【表2】

	残留揮発分(重量%)	剥ぎダン
実施例4	15.2	◎
実施例5	17.9	○
実施例6	19.5	○
比較例2	24.5	×

【0057】

表2から乾燥後の厚みが40 μ mのフィルムを製膜する際に、剥ぎ取り時の残留揮発分が約25重量%であると剥ぎダンが発生することが分かった。

【0058】

<実験3>

実験3では、剥離促進剤であるクエン酸ハーフエステル(クエン酸エステルの

混合物)をドープ中に添加し、それ以外の実験条件は実施例1と同じ条件で製膜を行った。

【0059】

[実施例7ないし実施例10及び比較例3]

実施例7, 8, 9, 10及び比較例3の各実験で、前述した剥離促進剤(クエン酸ハーフエステル)をドープの固形分(TAC及び可塑剤)に対して、それぞれ25, 60, 500, 5, 2ppm添加してドープを調製した。それら各ドープを用いてその他の実験条件は実施例1と同じ条件でフィルムの製膜を行った。得られたそれぞれのフィルムの剥ぎダンは、実施例7ないし9ではいずれも全く見られない(◎)、実施例10では非常にうっすらと見える(○)、比較例3ではうっすらと見える(△)であった。

【0060】

【表3】

	対固形分濃度(ppm)	剥ぎダン
実施例7	25	◎
実施例8	60	◎
実施例9	500	◎
実施例10	5	○
比較例3	2	△

【0061】

表3から剥離促進剤の添加量は、25ppmから6000ppmが好ましいことが分かる。しかしながら、添加量を25ppmから500ppmに増加させた場合でも、本実験条件では、剥ぎダンの発生を抑制する効果はほぼ同一であるため、コストの点から25ppmから1000ppmの範囲で使用する方がより好ましいと思われる。また、添加量を2ppmとしても製品の種類によっては用いられるレベル(△)である。

【0062】

<実験4>

実験4では、ドーブの混合溶媒の組成比を換えた実験を行った。ジクロロメタン：メタノールの組成比を87重量部：13重量部に換えた以外は、実験2の比較例2と同じ実験条件でフィルムの製膜を行った。実験結果は、残留揮発分が25重量%であった。また、剥ぎダンは、比較例2の非常にハッキリ見える（×）から非常にうっすら見える（○）レベルまで向上することができた。以上のように、ドーブの溶媒のアルコールの組成比を大きくすることでも、剥取ダンの発生を抑制できることが分かった。

【0063】

【発明の効果】

本発明の溶液製膜方法は、ポリマーと溶媒とを含むドーブをダイから支持体上に流延し、形成された膜を支持体から剥ぎ取り、乾燥させてフィルムを製造する溶液製膜方法において、前記膜を剥ぎ取る際の剥取速度が10m/min以上で、且つ2Hz以上での剥取位置の変動量を20mm未満とするから、剥ぎダンの発生を抑制できる。

【0064】

本発明の溶液製膜方法は、ポリマーと溶媒とを含むドーブをダイから支持体上に流延し、形成された膜を支持体から剥ぎ取り、乾燥させてフィルムを製造する溶液製膜方法において、前記膜の残留揮発分量を変えたとき、前記膜の剥離荷重が最も大きくなる値を基準値とし、この基準値に対して、5重量%以上（前記基準値－5）重量%以下、または、（前記基準値＋5）重量%以上50重量%以下の残留揮発分（乾量基準重量%）を含む膜を剥ぎ取るから、膜（流延膜）の剥離荷重が小さく、剥ぎダンの発生を抑制できる。

【0065】

本発明の溶液製膜方法によれば、ポリマーと溶媒とを含むドーブをダイから支持体上に流延し、形成された膜を支持体から剥ぎ取り、乾燥させてフィルムを製造する溶液製膜方法において、前記フィルムの厚さが60μmを超えるものを製膜する場合に、前記膜の残留揮発分量を変えたとき、前記膜の剥離荷重が最も大きくなる値を基準値とし、この基準値に対して、（前記基準値＋5）重量%以上50重量%以下の残留揮発分（乾量基準重量%）を含む膜を剥ぎ取るから、剥ぎ

ダンの発生を抑制できる。または、前記膜（流延膜）の残留揮発分を35重量%～45重量%とした場合にも、剥ぎダンの発生を抑制できる。

【0066】

本発明の溶液製膜方法によれば、ポリマーと溶媒とを含むドーブをダイから支持体上に流延し、形成された膜を支持体から剥ぎ取り、乾燥させてフィルムを製造する溶液製膜方法において、前記フィルムの厚さが60 μ m以下のものを製膜する場合に、前記膜の残留揮発分量を変えたとき、前記膜の剥離荷重が最も大きくなる値を基準値とし、この基準値に対して、5重量%以上（前記基準値－5）重量%以下の残留揮発分（乾量基準重量%）を含む膜を剥ぎ取るから、剥ぎダンの発生を抑制した薄手のフィルムを製膜できる。

【0067】

本発明の溶液製膜方法によれば、ポリマーと溶媒とを含むドーブをダイから支持体上に流延し、形成された膜を支持体から剥ぎ取り、乾燥させてフィルムを製造する溶液製膜方法において、前記ドーブに剥離促進剤を添加することで、前記膜（流延膜）の剥離荷重を小さくすることが可能となり、剥ぎダンの発生を抑制したフィルムを製膜できる。

【0068】

本発明の溶液製膜方法によれば、ポリマーと溶媒とを含むドーブをダイから支持体上に流延し、形成された膜を支持体から剥ぎ取り、乾燥させてフィルムを製造する溶液製膜方法において、前記溶媒にジクロロメタンとアルコールとを含む混合溶媒を用いた場合に前記アルコールの重量比を8重量%より大きくすると、剥ぎダンの発生を抑制したフィルムを製膜できる。

【0069】

本発明の溶液製膜方法により製膜されたフィルムは、剥ぎダンの発生が抑制されているため光学特性に優れており、偏光板保護フィルム、偏光板、液晶表示装置などのオプト・エレクトロニクス製品に用いることが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の溶液製膜方法を実施するためのフィルム製膜設備の概略図である。

【図 2】

図 1 に示したフィルム製膜設備の要部拡大概略図である。

【図 3】

本発明に係る流延膜の残留溶媒分量と剥離荷重との関係を説明するための図である。

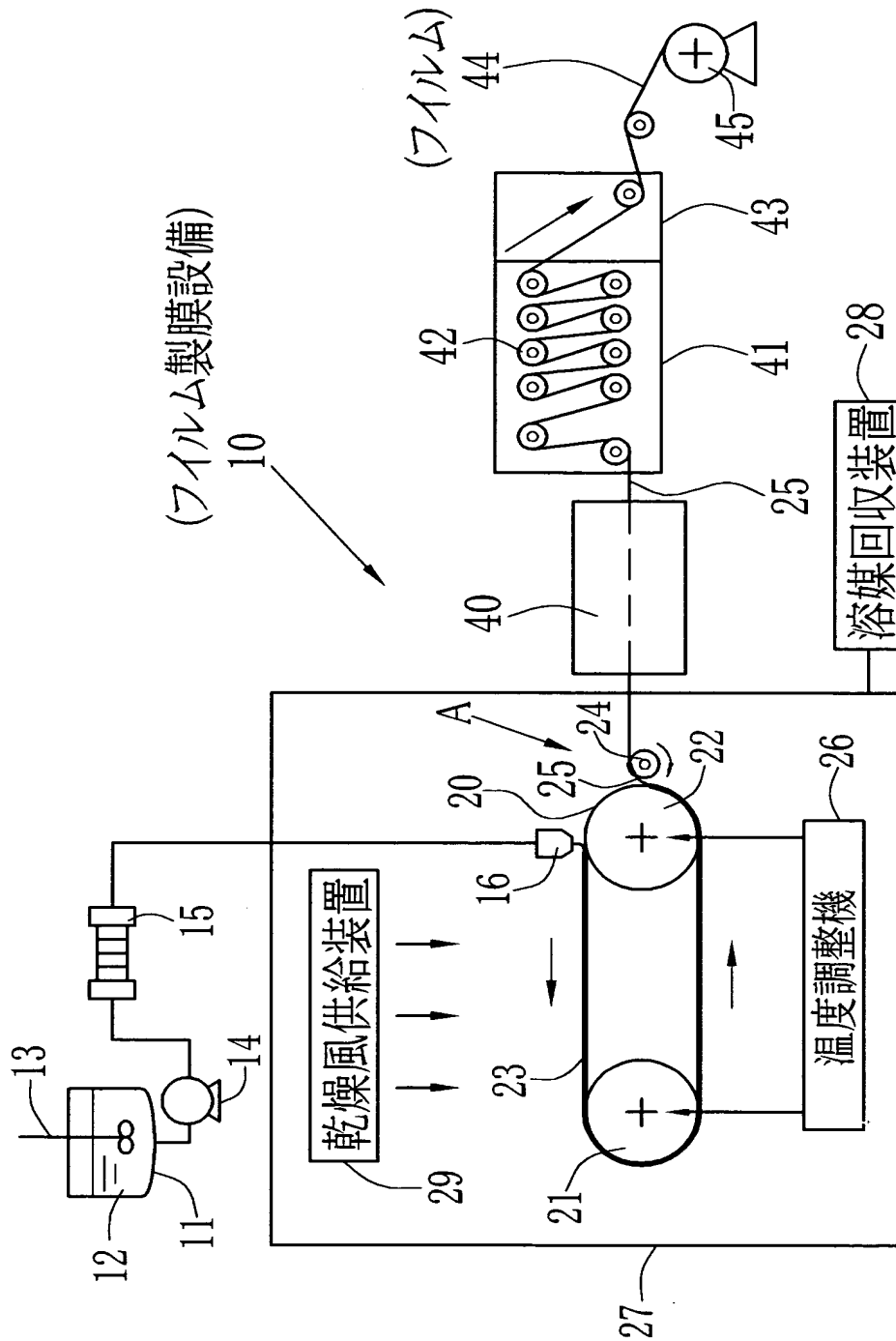
【符号の説明】

- 1 0 フィルム製膜設備
- 2 0 流延ベルト
- 2 1, 2 2 回転ローラ
- 2 3 流延膜
- 2 4 剥取ローラ
- 4 4 フィルム
- A 剥取部
- L 1 剥取基準線
- W 変動量
- L 渡り距離
- S s 基準値
- S 1, S 2 剥取領域

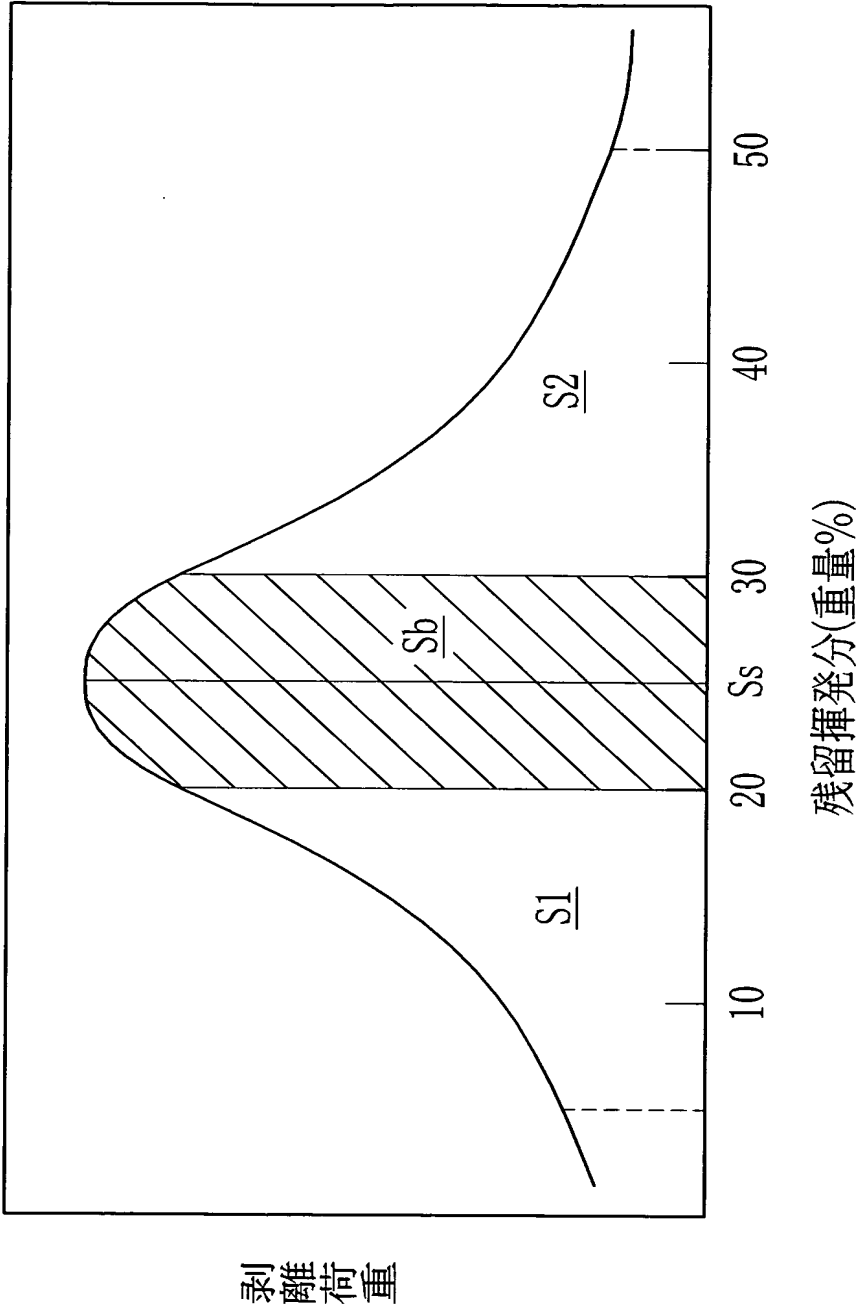
【書類名】

図面

【図 1】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 薄手フィルムを製膜する際に剥ぎダンの発生を抑制する。

【解決手段】 TACを含むドープ12を流延ダイ16から流延ベルト20上に乾燥後のフィルム膜厚が40 μ mとなるように流延する。ドープ12中の溶媒が揮発して流延膜23を形成する。流延膜23の剥離荷重は残留溶媒量が乾量基準で25重量%のときに最大となる。厚みムラを抑制するため残留溶媒量の最大値より低い20重量%以下として流延膜23を流延ベルト20から剥取ローラ24で支持しながら軟膜25として剥ぎ取る。軟膜25をテナ乾燥機40、乾燥室41で乾燥する。冷却室43で冷却した後にフィルム44として巻取機45で巻き取る。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 0 8 7 8 4 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社